

南京某典型化工园区春季 VOCs 污染特征和臭氧生成潜势分析

秦艳红¹, 秦玮¹, 杜嵩山¹, 蒋自强^{1*}, 陈诚², 曹军¹, 王爱平¹

(1. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210019; 2. 江苏省苏力环境科技有限责任公司, 江苏 南京 210019)

摘要:利用2020年3月28日—5月3日南京某典型化工园区挥发性有机物(VOCs)离线监测数据,分析了园区内VOCs污染特征及臭氧生成潜势(OFP)。结果表明,春季园区 φ (VOCs)范围为 $22.3 \times 10^{-9} \sim 892.6 \times 10^{-9}$,82.1%频率的 φ (VOCs) $< 100 \times 10^{-9}$;VOCs组分占比表现为:烷烃>含氧挥发性有机物(OVOCs)>烯烃>卤代烃>芳香烃>炔烃>有机硫。高体积分数的VOCs中烷烃和烯烃占比高于低体积分数的VOCs,受园区内部储罐存储、运输、转运等过程产生的油气挥发及石油化工原料、合成材料的生产影响显著。不同时刻 φ (VOCs)表现为夜间最高、早晨其次、下午最低的变化特征,这与园区内部VOCs排放累积、大气边界层抬升和大气光化学反应等因素有关。OFP值范围为 $166.2 \sim 6\,920.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$,56.0%频率的OFP $< 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$,低、高值OFP中贡献前10位的物质均以烯烃和芳香烃为主。

关键词:化工园区;挥发性有机物;臭氧生成潜势;污染特征;南京市

中图分类号:X51

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2021)06-0037-06

Characterization of Volatile Organic Compounds and Ozone Formation Potentials in a Chemical Industrial Park of Nanjing During Spring

QIN Yan-hong¹, QIN Wei¹, DU Song-shan¹, JIANG Zi-qiang^{1*}, CHEN Cheng², CAO Jun¹, WANG Ai-ping¹
(1. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China; 2. Jiangsu Suli Environmental Science and Technology Co. Ltd., Nanjing, Jiangsu 210019, China)

Abstract: Using the offline monitoring data of VOCs in a typical chemical industry park in Nanjing from March 28 to May 3, 2020, analyzed and studied the characteristics of VOCs pollution and its ozone formation potentials. The results showed that the concentration of VOCs in the Nanjing Chemical Industry Park in spring ranged from 22.3×10^{-9} to 892.6×10^{-9} , and the VOCs concentration in 82.1% is less than 100×10^{-9} . The proportion of VOCs components was expressed as alkane > OVOCs > olefin > halogenated hydrocarbons > aromatic hydrocarbons > alkynes > organic sulfur. Alkanes and olefins in high-concentration VOCs accounted for an increase in low-concentration VOCs, which was significantly affected by the volatilization process of oil and gas involved in the storage, transportation, and transfer processes in the chemical park's internal storage tanks and the production of petrochemical raw materials and synthetic materials. The concentration of VOCs at different times was characterized by the highest concentration at night, the second in the morning, and the lowest in the afternoon, which was related to the integrated factors of the accumulation of VOCs emissions in the park, the uplift of the atmospheric boundary layer and the atmospheric photochemical reaction. The concentration of OFP was $166.2 \sim 6\,920.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the concentration of OFP is less than $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in 56.0% of the time. The top ten species of high and low OFP are mainly olefins and aromatic hydrocarbons.

Key words: Chemical industry park; VOCs; Ozone formation potentials; Pollution characteristics; Nanjing city

收稿日期:2021-04-21;修订日期:2021-06-05

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2018YFC02090800);江苏省PM_{2.5}与臭氧协同控制专项重大基金资助项目(2019023);江苏省环境监测科研基金资助项目(1918,1917)

作者简介:秦艳红(1990—),女,工程师,硕士,从事环境监测及颗粒物来源解析工作。

* 通讯作者:蒋自强 E-mail: zqjiang86@163.com

挥发性有机物(VOCs)是空气中普遍存在的一大类化合物。现阶段,VOCs 年排放量达千万吨级别^[1],是造成光化学污染和细颗粒物污染的重要前体物。“十四五”期间,VOCs 将取代二氧化硫(SO₂)成为我国城市空气质量考核新指标^[2]。VOCs 来源复杂,机动车尾气^[3-5]、溶剂涂料使用^[3-5]、燃烧源^[3]、工业排放^[3-5]、汽油挥发^[3]等人为源及植物排放^[3-5]等天然源均是 VOCs 的主要来源。其中,工业源的贡献在 14.7%~29%,是贡献较大的源类之一,而石油化工^[6]、化学原料和化学品制造^[7]等是工业源 VOCs 的排放大户。因此,针对化工园区 VOCs 排放的特征研究^[6,8-13]、来源解析^[8]、控制对策^[1]等均是现阶段 VOCs 研究的重点和难点之一。郭凤艳等^[13]在天津临港化工园区开展石化行业 VOCs 排放特征调查工作,研究发现装置区与企业厂界浓度水平显著相关,敏感点与石化企业储罐区浓度水平高度相关,无组织排放对环境的影响显著;胡天鹏等^[9]基于某石油化工园区在线 VOCs 监测结果对其开展化学组成、光化学反应活性、时间变化特征及来源解析等方面的研究,结果发现烷烃是石油化工园区 VOCs 的最主要成分,而烷烃和烯烃分别是等效丙烯体积和最大臭氧(O₃)生成潜势(OFP)的最主要贡献者;孙佳宁等^[10]利用正交矩阵因子分析法(PMF)和条件概率函数(CPF)等方法对某化工园区的 43 种在线 VOCs 数据开展精准识别,结果发现园区环境空气中 VOCs 主要来自丁烷泄漏、工艺过程中排放、储罐排放、乙烯合成和城区传输。

近年来,针对化工园区环境空气 VOCs 的研究主要集中在上海^[8,12,14-15]、天津^[13]等城市,南京市关于化工园区 VOCs 的研究较少。现利用 2020 年 3 月 28 日—5 月 3 日南京某化工园区离线罐 VOCs 监测数据,对园区 VOCs 污染特征及其 O₃ 生成潜势(OFP)进行分析研究,为下一步化工园区 VOCs 减排及 O₃ 污染管控措施的制定提供技术支撑。

1 研究方法

1.1 数据来源

气象数据来源于江苏省气象台推送的化工园区所在地标准气象站自动监测数据,时间分辨率为 1 h,连续 24 h 自动监测;VOCs 数据来源于江苏省环境监测中心对南京某化工园区离线罐采样获得的小时 VOCs 数据。

1.2 采样点位、时间和频次

选择南京以石油化工为主的某典型化工园区开展采样工作,采样点位于该园区内西南角的空气自动站楼顶,距离地面约 10 m。

采样时间为 2020 年 3 月 28 日—5 月 3 日,每天 3 次,分别为 0:00、7:00 和 14:00,采样时长为 55 min。其中,0:00 用于研究夜间 VOCs 排放特征,7:00 可反映化工园区环境空气 VOCs 的本底浓度,14:00 则主要用于研究光化学反应后化工园区 VOCs 的组成特征,整个采样期间有效采样日为 35 d,共计获得 85 组有效数据。采样期间平均温度为(15.2±6.4)°C,平均相对湿度为(66.1±22.0)%,平均风速为(2.2±1.3)m/s,风向以东风和东北风为主,降雨日 10 d。

1.3 监测仪器及指标

利用 Entech 1900 多通道罐采样系统(美国 ENTECH 公司)开展 VOCs 采样工作。VOCs 分析仪器为 Entech 7200CTS 大气预浓缩仪(美国 ENTECH 公司)和气相色谱-火焰离子化检测器/质谱检测器[GC-FID/MS,安捷伦科技(中国)有限公司]分析系统。检测物质为生态环境部印发的《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案》中要求的 57 种 VOCs(原非甲烷碳氢化合物)、12 种醛和酮类(OVOCs,无甲醛)、47 种 TO15(EPA 方法 TO15)物质。

1.4 监测方法

监测分析方法参照《环境空气挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法》(HJ 759—2015)和美国环境保护署(EPA)TO15 标准方法。

1.5 计算方法

大气中 VOCs 物质的化学结构存在较大区别,使得不同物质参与大气化学反应的能力最高可以相差 3 个数量级^[16]。利用 Carter 等^[17]研究得到的最大增量反应活性(MIR)修正值来计算 O₃ 的 OFP,具体计算公式如下:

$$\text{OFP}_i = \text{MIR}_i \times (\text{VOCs})_i \quad (1)$$

式中:(VOCs)_i——VOCs 中物质 i 的质量浓度,μg/m³;MIR_i——VOCs 中物质 i 的 O₃ 最大增量反应中的 O₃ 生成系数。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 组分变化特征

2020 年 3 月 28 日—5 月 3 日南京某典型化工

园区 $\varphi(\text{VOCs})$ 变化特征见图 1。由图 1 可见,该园区 $\varphi(\text{VOCs})$ 为 $22.3 \times 10^{-9} \sim 892.6 \times 10^{-9}$, 4 月 12、14、16 日 0:00 和 4 月 24 日 7:00, $\varphi(\text{VOCs}) > 300 \times 10^{-9}$ 。园区 $\varphi(\text{VOCs})$ 频率分布和 VOCs 化学组成见图 2(a)(b)。由图 2(a)可见, $\varphi(\text{VOCs}) < 100 \times 10^{-9}$ 的频率占 82.1%, $\varphi(\text{VOCs})$ 在 $(40 \times 10^{-9}, 60 \times 10^{-9}]$ 区间内频率最高, 达 32.1%; $\varphi(\text{VOCs}) > 100 \times 10^{-9}$ 的频率为 17.9%, 该区间内 $\varphi(\text{VOCs})$ 分布相对离散。

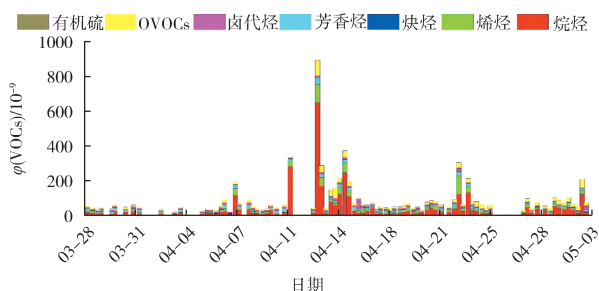


图 1 南京某典型化工园区 $\varphi(\text{VOCs})$ 变化

$\varphi(\text{VOCs})$ 平均值为 $(91.7 \pm 112.5) \times 10^{-9}$, 由图 2(b)可见, VOCs 平均化学组成占比表现为烷烃 $>$ OVOCs $>$ 烯烃 $>$ 卤代烃 $>$ 芳香烃 $>$ 炔烃 $>$ 有机硫, 烷烃是 VOCs 中含量最高的物质, 占比为 49.0%, 与胡天鹏^[9]、孙佳宁^[10]、张珊^[15]等研究结果基本一致。此外, OVOCs、烯烃、卤代烃、芳香烃、炔烃和有机硫的占比分别为 17.1%、13.9%、10.0%、8.9%、0.8% 和 0.3%。

不同地区化工园区 $\varphi(\text{VOCs})$ 及组分特征对比见表 1。由表 1 可见, 本研究化工园区 $\varphi(\text{VOCs})$

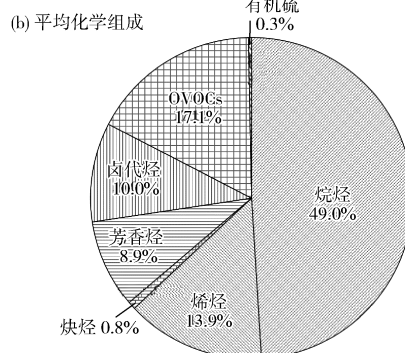
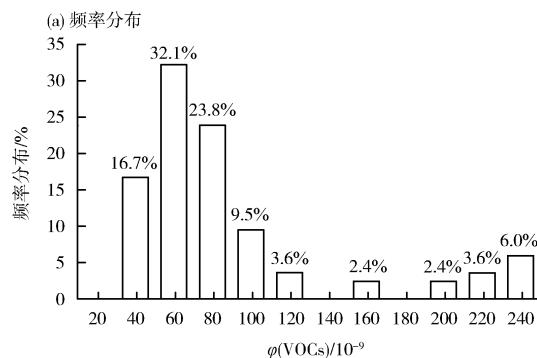


图 2 VOCs 频率分布和平均化学组成

居中, 整体来看低于新疆^[9]某石油化工园区 $\varphi(\text{VOCs})$ 。

根据化工园区 VOCs 频率分布情况, 观测期间低体积分数和高体积分数 VOCs 化学组成见图 3(a)(b)。由图 3(a)可见, 低体积分数 VOCs 中烷烃占比最高, 达 37.2%, 其次是 OVOCs、卤代烃、烯烃、芳香烃、炔烃和有机硫, 其占比分别为 21.3%、14.7%、13.0%、12.1%、1.2% 和 0.5%。与低体积分数 VOCs 占比相比, 高体积分数 VOCs 中烷烃

表 1 不同地区化工园区 VOCs 体积分数及特征对比

地区	VOCs 物质数	$\varphi(\text{VOCs})/10^{-9}$	主要组分	观测时间	园区属性	文献
上海	21	260.71 ~ 1 086.42	甲苯、异丁烷、正丁烷、丙烷、丙烯腈、氯仿、乙硫醇、甲硫醚等	2015 年 12 月 21—27 日	精细化工园区, 以合成材料制造、涂料	[8]
	90	20.5 ~ 225.7	乙烯、丙烷、1,1-二氯乙烷、丙烯、三氯甲烷、三氯一氟、甲烷、异戊二烯、甲苯、正丁烷和苯等	2015 年 7 月 25—31 日	油墨、医药/农药为主	[12]
新疆	98	170.23 ± 105.7	乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、丙烯、乙炔、乙炔、苯、甲苯、乙苯等	2014 年 9 月 1 日—11 月 30 日	石油化工	[9]
某市	43	56.4 ± 88.16 , 最高 877.45	异丁烷、乙烯、乙烷、丙烷、正丁烷、丙烯、甲苯、异戊烷、乙炔、氯甲烷等	2017 年 1 月 1 日—31 日	以石油和天然气化工为重点	[10]
南京	116	91.7 ± 112.5 , 最高 892.6	异戊烷、乙烷、正戊烷、丙烷、正丁烷、乙醛、乙烯、1,2-二氯乙烷、甲苯、甲基叔丁基醚等	2020 年 3 月 28 日—5 月 3 日	石油化工	本研究

占比涨幅最大(23.7 个百分点),由图 3(b)可见,异戊烷和正戊烷是高体积分数 VOCs 中占比前 2 位的物质,主要来源于园区内部生产、储罐存储、运输、转运过程等涉及的油气挥发。此外,高体积分数 VOCs 中烯烃占比为 14.9%,较低体积分数高出 2.9 个百分点,这主要是由于高体积分数 VOCs 排名前 10 位的烯烃物质有乙烯、正丁烯、反-2-丁烯,除体积分数大幅提升外,烯烃类物质的数量也明显增加,受园区内部石油化工原料及合成材料的生产影响显著。

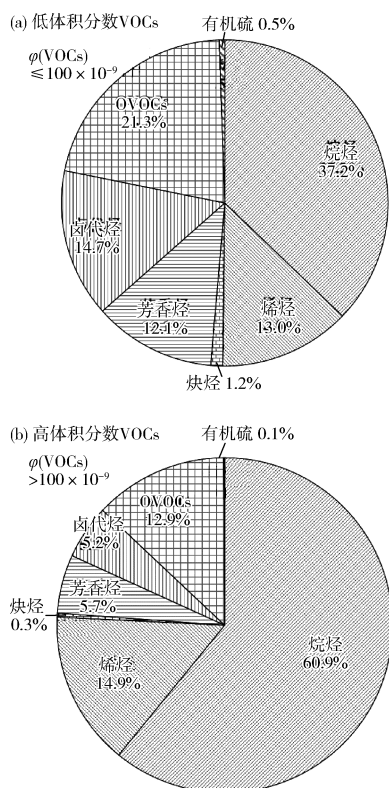


图 3 低、高体积分数 VOCs 化学组成

2.2 不同时刻 VOCs 化学组成特征

不同时刻 $\varphi(\text{VOCs})$ 和化学组成见图 4(a)(b)。由图 4(a)可见,0:00 $\varphi(\text{VOCs})$ 最高,达到 115.6×10^{-9} ,7:00 $\varphi(\text{VOCs})$ 为 110.0×10^{-9} ,受边界层抬升及大气光化学反应影响,14:00 $\varphi(\text{VOCs})$ 最低,为 60.0×10^{-9} 。

由图 4(b)可见,各时刻 VOCs 占比前 2 位的均是烷烃和 OVOCs,其中烷烃占比为 40.3% (14:00) ~ 56.0% (0:00),OVOCs 占比为 13.9% (0:00) ~ 22.3% (14:00)。OVOCs 除来源于溶剂源(如丙酮)和汽油添加剂(甲基叔丁基醚)等一次

源外,大气光化学反应也是其重要来源,整体来看,OVOCs 随着光照的增加,其占比逐渐增加。其次 VOCs 占比较高的是烯烃、芳香烃和卤代烃,其占比分别为 12.4% (14:00) ~ 17.5% (7:00)、7.9% (0:00) ~ 9.8% (14:00) 和 8.7% (0:00) ~ 13.8% (14:00),乙炔和有机硫占比最低,均 < 1.1%。

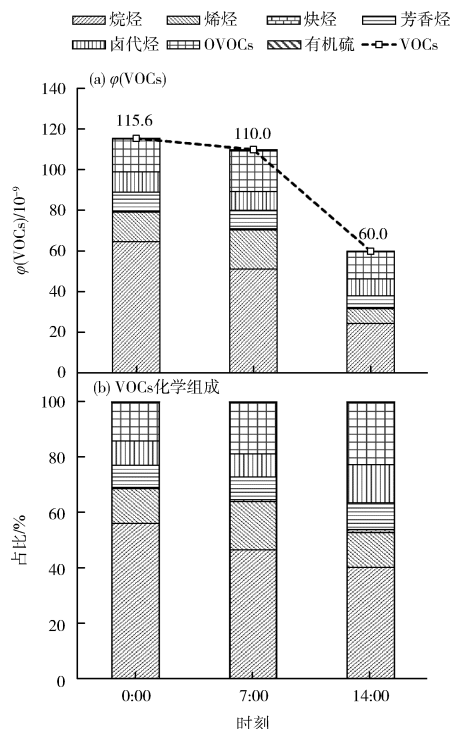


图 4 不同时刻 VOCs 体积分数和化学组成情况

2.3 OFP 变化特征

南京某典型化工园区环境空气 OFP 变化特征见图 5。由图 5 可见,OFP 均值为 $(733.3 \pm 886.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$,范围为 $166.2 \sim 6\,920.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$,最低值和最高值分别出现在 4 月 3 日 14:00 和 4 月 24 日 0:00。

OFP 频率分布和平均化学组成见图 6(a)(b)。由图 6(a)可见,OFP < $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的占比为 56.0%,OFP 值在 $(400, 500] \mu\text{g}/\text{m}^3$ 区间内占比达 21.4%;OFP > $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的占比为 44.0%,OFP > $1\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的占比为 13.1%,该区间内 OFP 分布相对离散。由图 6(b)可见,OFP 的化学组成表现为:烯烃 > 烷烃 > OVOCs > 芳香烃 > 卤代烃 > 炔烃 > 有机硫,烯烃是化工园区 VOCs 中最主要的物质,其占比为 39.1%。此外,烷烃、OVOCs、芳香烃、卤代烃、炔烃、有机硫占比分别为 20.6%, 19.5%, 19.4%, 1.2%, 0.1% 和 0.03%。

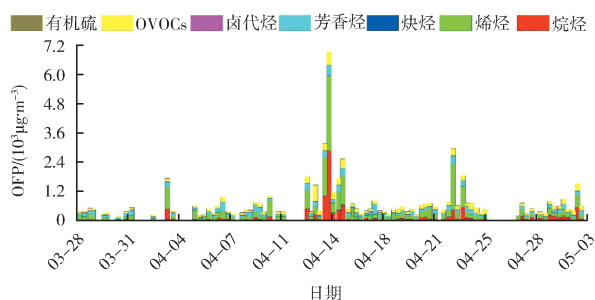


图 5 不同时间 OFP 变化特征

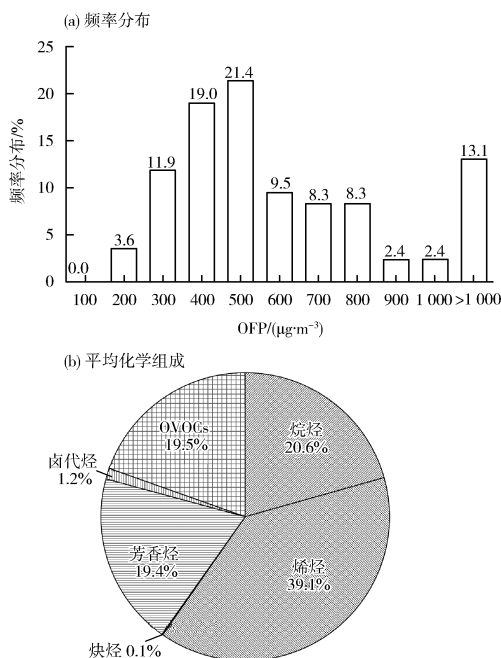


图 6 OFP 频率分布和平均化学组成

根据化工园区 OFP 频率分布情况,低、高值 OFP 化学组成见图 7(a)(b)。由图 7(a)可见,低值 OFP 化学组成占比分别为:烯烃 > OVOCs > 芳香烃 > 烷烃 > 卤代烃 > 炔烃 > 有机硫。由图 7(b)可见,高值 OFP 的化学组成占比分别为:烯烃 > 烷烃 > 芳香烃 > OVOCs > 卤代烃 > 炔烃 > 有机硫。整体来看,高值 OFP 的烷烃和烯烃占比明显升高。

观测期间低、高值 OFP 排名前 10 位的物质见图 8(a)(b)。由图 8(a)可见,低值 OFP 中贡献最高的主要以烯烃和芳香烃物质为主,二者的物质数量占 70%,其中烯烃类物质是石油化工的重要产物,也是合成橡胶、合成塑料等所需的基本化工原料,芳香烃物质则主要来源于工业溶剂涂料的使用等。由图 8(b)可见,高值 OFP 中贡献最高的主要以烯烃和芳香烃为主,但烷烃的贡献增加,异戊烷是对高值

OFP 贡献第 3 位的物质,正戊烷为贡献第 8 位的组分。

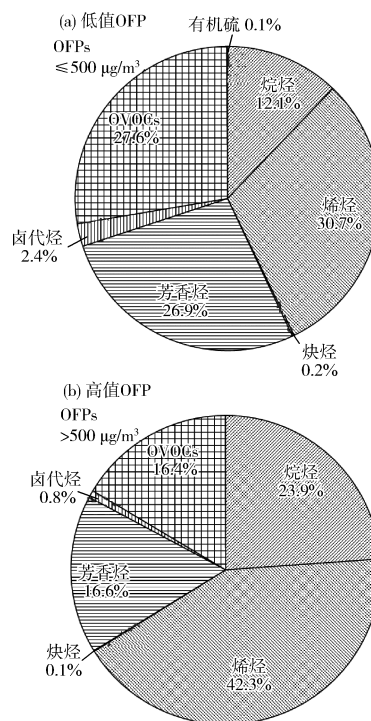


图 7 低、高值 OFP 化学组成

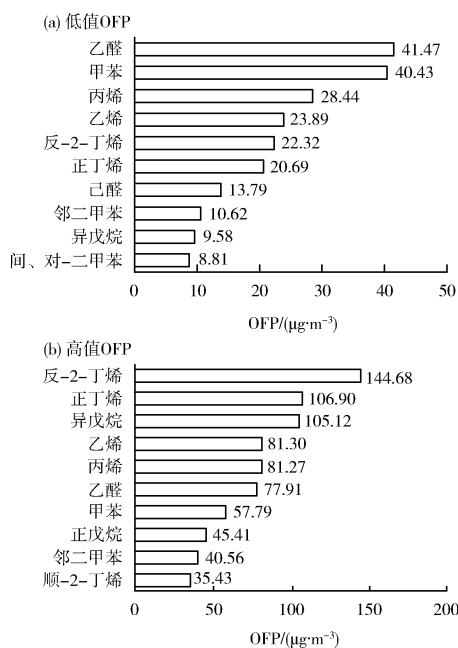


图 8 低、高值 OFP 排名前 10 位的物质

3 结论

(1) 春季南京某典型化工园区 $\varphi(\text{VOCs})$ 为 $22.3 \times 10^{-9} \sim 892.6 \times 10^{-9}$, 平均 $\varphi(\text{VOCs})$ 为

$(91.7 \pm 112.5) \times 10^{-9}$, 82.1% 频率的 $\varphi(\text{VOCs}) < 100 \times 10^{-9}$; VOCs 组分占比表现为: 烷烃 > OVOCs > 烯烃 > 卤代烃 > 芳香烃 > 炔烃 > 有机硫, 烷烃是 VOCs 中最主要的物质。

(2) 烷烃是低体积分和高体积分 VOCs 中占比最高的物质, 其中高体积分 VOCs 中烷烃和烯烃占比高于低体积分 VOCs, 异戊烷和正戊烷是高体积分 VOCs 中排名前 2 位的物质, 烯烃类物质的数量也明显增加, 受园区内部储罐存储、运输、转运过程等涉及的油气挥发及石油化工原料、合成材料的生产影响显著。

(3) 不同时刻 $\varphi(\text{VOCs})$ 表现为夜间最高、早晨其次、下午最低的特征, 这与园区内部 VOCs 排放累积、大气边界层抬升和大气光化学反应等因素有关。各时刻中 VOCs 占比居前 2 位的均是烷烃和 OVOCs, OVOCs 随着光照的增加, 其占比逐渐增加。

(4) OFP 均值为 $(733.3 \pm 886.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 范围为 $166.2 \sim 6\,920.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, OFP $< 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的频率为 56.0%, OFP 的化学组成占比表现为: 烯烃 > 烷烃 > OVOCs > 芳香烃 > 卤代烃 > 炔烃 > 有机硫。低、高值 OFP 排名前 10 的物质主要为烯烃和芳香烃, 高值 OFP 中烷烃和烯烃的占比明显升高。

[参考文献]

- [1] 张嘉妮, 陈小方, 梁小明, 等. “十三五”挥发性有机物总量控制情景分析[J]. 环境科学, 2018, 39(8):3544-3551.
- [2] 生态环境部. VOCs 取代 SO_2 成为“十四五”城市空气质量考核新指标[EB/OL]. (2021-02-25) [2021-04-01]. https://www.sohu.com/a/453456061_120214181.
- [3] 沈龙娇, 梁胜文, 吴玉婷, 等. 武汉市居民区大气 VOCs 的污染特征和来源解析[J]. 南京信息工程大学学报(自然科学版), 2018, 10(5):11-19.
- [4] PING S, AN J, XIN J, et al. Source apportionment of VOCs and the contribution to photochemical ozone formation during summer in the typical industrial area in the Yangtze River Delta, China[J]. Atmospheric Research, 2016, 176:64-74.
- [5] 王成辉, 陈军辉, 韩丽, 等. 成都市城区大气 VOCs 季节污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(9):3951-3960.
- [6] 王雨燕, 王秀艳, 杜森, 等. 淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征[J]. 环境科学, 2020, 41(3):68-74.
- [7] 卢滨, 黄成, 卢清, 等. 杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征[J]. 环境科学, 2018, 39(2):533-542.
- [8] 高松, 崔虎雄, 伏晴艳, 等. 某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2016, 37(11):4094-4102.
- [9] 胡天鹏, 李刚, 毛瑶, 等. 某石油化工园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2018, 39(2):517-524.
- [10] 孙佳宁, 谢绍东. 基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源[J]. 环境科学, 2020, 41(11):113-123.
- [11] 何梦林, 肖海麟, 陈小方, 等. 化工园区基于排放环节的 VOCs 排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(1):38-48.
- [12] 高宗江, 高松, 崔虎雄, 等. 上海市某化工区夏季典型光化学过程 VOCs 特征及活性研究[J]. 环境科学学报, 2017, 27(4):1251-1259.
- [13] 郭凤艳, 刘芯雨, 程晓娟, 等. 天津临港某石化企业 VOCs 排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(6):2072-2079.
- [14] 闫磊, 黄银芝, 高松, 等. 杭州湾北岸 36 种挥发性有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学研究, 2020, 33(3):536-546.
- [15] 张珊, 高松, 崔虎雄, 等. 上海市典型化工园区 VOCs 特征及臭氧生成潜势分析[J]. 安徽农学通报, 2016, 22(15):71-72.
- [16] PARRISH D D, TRAINER M, YOUNG V, et al. Internal consistency tests for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1998, 103(D17):22339-22359.
- [17] CATER, WILLIAM P L. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds[J]. Journal of Air Waste Management. Association, 1994, 44(7):881-899.